

<http://v3.espacenet.com/textdoc?DB=EPODOC&IDX=WO9814538&F=0&OPN=WO98...> 8/1/2006



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :C10M 173/02 // (C10M 173/02, 125:10,  
133:06, 137:04), C10N 40:20

A1

(11) Numéro de publication internationale:

WO 98/14538

(43) Date de publication internationale:

9 avril 1998 (09.04.98)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE96/00105

(22) Date de dépôt international: 3 octobre 1996 (03.10.96)

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): KLÜBER LUBRICATION BENELUX (BE/BE); Rue Cardinal Mercier 100, B-7711 Dottignies (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LODERER, Dirk [DE/DE]; Tulpenstrasse 12, D-82205 Gilching (DE). VANLOOKE, Rudi [BE/BE]; Rue Cardinal Mercier 99, B-7711 Dottignies (BE). MARLIER, François [BE/BE]; Rue du Marais 2, B-7503 Froyennes (BE). CALLENS, Christophe [BE/BE]; Rue du Congo 192, B-7700 Mouscron (BE).

(74) Mandataires: KUBORN, Jacques etc.; Office Hanssens SPRL, Square Marie-Louise 40, bte 19, B-1000 Bruxelles (BE).

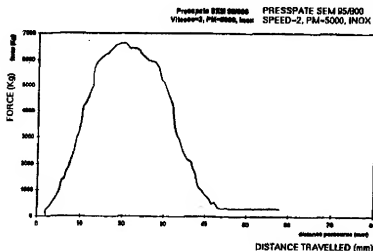
(81) États désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: LUBRICANT WITH PHOSPHOLIPID AND A BASIC COMPOUND BASE

(54) Titre: LUBRIFIANT A BASE DE PHOSPHOLIPIDE ET D'UN COMPOSE BASIQUE



(57) Abstract

The invention concerns a lubricating composition, in particular for swaging, consisting of a suspension in water of a mixture of phospholipids and an organic or mineral basic compound. For example, the composition contains 80 wt.% water, 10 wt.% phospholipids brought in the form of soja bean lecithin, and 10 wt.% of calcium hydroxide or stearylamine as basic compound. Among other advantages the lubricant can be eliminated by means of an aqueous solvent, and is easily biodegradable.

(57) Abrégé

L'invention concerne une composition lubrifiante, en particulier pour l'emboutissage, constituée d'une suspension dans l'eau d'un mélange de phospholipides et d'un composé basique minéral ou organique. A titre d'exemple, la composition contient en substance 80 % en poids d'eau, 10 % en poids de phospholipides apportés sous la forme de lécithine de soja, et 10 % en poids d'hydroxyde de calcium ou de stéarylamine à titre de composé basique. Entre autres avantages, le lubrifiant de l'invention peut être éliminé à l'aide de solvant aqueux, et est facilement biodégradable.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

# LUBRIFIANT A BASE DE PHOSPHOLIPIDE ET D'UN COMPOSE BASIQUE

La présente invention concerne un lubrifiant. Plus particulièrement, elle concerne un lubrifiant utile dans le travail de déformation des métaux, tels que l'emboutissage et le forgeage.

- 5 Dans ce type d'application, le lubrifiant sert à faciliter le travail de déformation, en réduisant les forces de frottement entre poinçon, métal et matrice.

Actuellement, on utilise comme lubrifiant des composés oléagineux. Ceux-ci posent des problèmes d'environnement, 10 en particulier dans la mesure où ils ne sont pas facilement biodégradables, et où il est nécessaire d'utiliser des solvants pour dégraisser le métal après déformation.

Selon l'invention, on se propose de fournir un lubrifiant non oléagineux, à base de phospholipide et d'un 15 composé basique organique ou minéral, en suspension dans l'eau.

Les phospholipides sont des composés polaires dont la molécule présente une fraction lipophile et une fraction hydrophile. Ils ne sont pas solubles, mais dispersables 20 dans l'eau.

Par composé basique organique, on entend ici les amines et leurs dérivés.

Par composé basique minéral, on entend une base d'un métal du groupe IIa du tableau périodique des éléments.

25 Entre autres avantages, le lubrifiant de l'invention peut être éliminé du métal embouti à l'aide d'un solvant aqueux, grâce à ses fractions hydrophiles. Il est d'autre part facilement biodégradable, de sorte qu'il ne pose pas de problèmes d'environnement.

30 Comme source de phospholipide, les inventeurs se sont particulièrement intéressés aux lécithines, et plus particulièrement à la lécithine de soja. L'invention sera dès lors décrite dans ce qui suit en se référant à cette dernière, mais elle n'est cependant pas limitée à ce type 35 de produits, et d'autres phospholipides analogues conviendront également.

Un but de l'invention est donc de fournir une composition lubrifiante constituée d'une suspension dans l'eau d'un mélange de phospholipides et d'un composé basique minéral ou organique.

- 5 Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition est constituée, sur base du poids total de la composition, de:

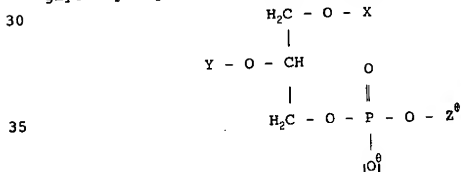
- 5 à 40% en poids de phospholipides
- 5 à 40% en poids du composé basique
- 10 - 90 à 20% en poids d'eau.

- Selon d'autres caractéristiques de l'invention, les phospholipides sont présents sous la forme de lécithine; la lécithine est de la lécithine de soja; le composé basique est au moins partiellement en suspension; le composé
- 15 basique est une amine ou un dérivé d'amine; le composé basique est un hydroxyde d'un métal du groupe IIA du tableau périodique des éléments; la composition comprend de plus un acide, pour neutraliser l'alcalinité du composé basique après son interaction avec les phospholipides.

- 20 D'autres aspects, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront de la description qui suit.

- La lécithine de soja brute est un mélange d'environ 60% en poids de lipides polaires (insolubles dans l'acétone) constitués essentiellement de phospholipides, et
- 25 d'environ 40% en poids de lipides non polaires (solubles dans l'acétone) constitués d'huile, d'acides gras libres et de stérols.

- Les phospholipides de la lécithine sont des glycérophospholipides de formule générale



dans laquelle X et Y représentent chacun indépendamment un radical acyle d'acide palmitique, d'acide stéarique, d'acide oléique, d'acide linoléique, d'acide linolénique et analogue; Y représente l'hydrogène, et X un radical acyle tel que ci-dessus; Z représente la choline, l'éthanolamine, l'inositol ou l'hydrogène.

Actuellement, les lécithines sont utilisées essentiellement pour leurs propriétés émulsifiantes (dues à la présence de fractions hydrophiles et de fractions lipophiles), par exemple dans des lubrifiants et dans l'industrie alimentaire, et également comme base d'onguents.

La lécithine seule, en suspension dans l'eau, ne possède pas, ou peu de propriétés lubrifiantes.

De manière surprenante, les inventeurs ont maintenant découvert que l'addition d'un composé basique organique (amine ou dérivé) ou minéral (métal du groupe IIA du tableau périodique des éléments) à la lécithine en suspension aqueuse améliorerait grandement les propriétés lubrifiantes de la composition, comme on le verra ci-après.

L'action ou l'effet de synergie du composé basique sur les phospholipides n'est à ce jour pas comprise, et les inventeurs ne souhaitent être limités à aucune théorie particulière à ce sujet.

La présence du composé basique rend le pH de la composition lubrifiante alcalin, et il peut être utile d'ajouter un acide pour neutraliser la composition. Cet acide n'a pas d'autres fonctions que la neutralisation, et sera dès lors généralement quelconque, pour autant qu'il sera pas d'effets secondaires indésirables. Sans y être limité, on peut ainsi utiliser  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $CH_3-CH_2OH$ ,  $CHOOH$ , et analogues.

A ce sujet, il est toutefois important de souligner que l'acide de neutralisation éventuel doit être ajouté à la composition de lubrifiant, c'est-à-dire après mise en suspension du mélange de phospholipides et de composé basique, et non au composé basique seul, avant son

incorporation dans la composition. Les inventeurs ont en effet remarqué que, si l'acide est ajouté au composé basique avant l'ajout de ce dernier aux phospholipides en suspension, l'effet lubrifiant n'est pas atteint.

- 5 Il se produit dès lors bien, entre les phospholipides et le composé basique, une interaction ou une réaction qui n'est pas obtenue avec le sel ou l'ester correspondant. Ainsi, le stéarate de calcium est par exemple connu comme épaississant pour de l'huile, mais n'apporte aucun effet de
- 10 synergie avec les phospholipides selon l'invention. De même, une composition à base des sels carbonate de calcium ou phosphate tricalcique, n'assure pas une lubrification efficace. Ceci est à comparer à une composition selon l'invention, contenant de l'hydroxyde de calcium, qui
- 15 conserve ses propriétés lubrifiantes même après neutralisation, comme on le verra ci-après.

De préférence, la lécithine utilisée dans le lubrifiant de l'invention est de la lécithine dégraissée, pour faciliter la mise en suspension dans l'eau.

- 20 Ce peut également être de la lécithine modifiée, par exemple pour améliorer ses propriétés hydrophiles, et donc sa dispersibilité dans des milieux aqueux et polaires. Ainsi, on peut utiliser de la lécithine hydroxylée, hydrolysée, acétylée ou analogue. La lécithine modifiée
- 25 peut également être ou non dégraissée.

- La proportion phospholipides/composé basique est un paramètre important de l'invention, dans la mesure où il existe une synergie entre les deux composants, et où l'effet lubrifiant est absent en dessous d'une certaine
- 30 proportion de composé basique. D'autre part, on ne note plus d'amélioration significative des propriétés lubrifiantes de la composition au-delà d'une proportion sensiblement égale de phospholipides et de composé basique, de sorte qu'il n'y a pas d'intérêt à augmenter la quantité
- 35 de composé basique sensiblement au-delà de cette proportion puisque, en particulier dans le cas d'un composé basique minéral, cela augmente la quantité de résidus sur les

outils d'emboutissage, ce qui peut à la longue poser des problèmes d'encrassement de l'outil.

L'eau n'a par contre qu'un effet de dilution, et ne change pas les propriétés de lubrification, de sorte que la  
5 quantité d'eau n'est pas un paramètre important de l'invention. La quantité d'eau doit simplement être choisie en fonction de la fluidité souhaitée, et donc de l'applicabilité du lubrifiant sur les surfaces métalliques. Ainsi, lorsque la quantité d'eau devient faible, par  
10 exemple de l'ordre de 20% en poids de la composition totale, la composition devient très pâteuse, et difficile à appliquer; d'autre part, lorsque la quantité d'eau devient trop grande, par exemple de l'ordre de 90% en poids de la composition totale, le lubrifiant devient trop dilué,  
15 et il ne reste plus suffisamment de composant "actif" de phospholipides/composé basique pour assurer la lubrification. La quantité d'eau sera donc adaptée chaque fois en fonction des besoins et de la méthode d'application (pulvérisation, aspersion, brossage, et analogue).

20 En pratique, les compositions lubrifiantes de l'invention contiendront également les adjuvants classiques, tels que des anti-oxydants, des agents anticorrosion, et analogues.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail  
25 en liaison avec des exemples spécifiques d'utilisation de compositions à base de phospholipides dans un test d'emboutissage.

Dans tous les exemples ont a utilisé comme presse d'emboutissage une machine de marque R+K type A 15,  
30 fournissant une pression maximale de 15 tonnes, fabriquée par le firme Roell Amsler.

Les éprouvettes servant au test d'emboutissage étaient des éprouvettes constituées de disques de 70 mm de diamètre et de 0,8 mm d'épaisseur, en acier inox 304.

35 La lécithine utilisée dans les exemples est de la lécithine de soja dégraissée, contenant au moins 97% en poids de lipides polaires, mise dans le commerce sous la



dénomination LIPOPUR par la société Lucas Meyer.

Le test consiste à former, à l'aide de la presse d'emboutissage, des cylindres de 35 mm de diamètre et d'une profondeur d'environ 32 mm (la profondeur varie avec la  
5 qualité du lubrifiant).

Dans tous les tests, la force de maintien de l'éprouvette (force exercée sur le serre-flan maintenant l'éprouvette) est de 5000 Kg (PM=5000).

Exemple 1 (référence) - Emboutissage à l'aide d'un  
10 lubrifiant oléagineux connu

On emboutit une éprouvette en utilisant un lubrifiant classique à base d'huile minérale, de haute efficacité, mis dans le commerce par Klüber Lubrication sous la dénomination Presspate SEM 95/800.

15 Le résultat d'un essai effectué sur inox 304 est présenté à la figure 1, sous la forme d'un diagramme force/déplacement, présentant la force agissant sur le poinçon en fonction de son déplacement, et donc de la profondeur de l'emboutissage.

20 Exemple 2 (comparaison) - Utilisation de la lécithine seule

Dans cet exemple, le lubrifiant classique est remplacé par un lubrifiant constitué de 20% en poids de lécithine de soja et de 80% en poids d'eau.

25 Le résultat de l'essai sur une éprouvette en inox 304 est présenté à la figure 2.

Comme on peut le voir sur le diagramme, l'essai échoue par rupture du métal.

Exemple 3 (comparaison) - Utilisation d'une base minérale seule

30 Dans cet exemple, le lubrifiant classique est remplacé par un lubrifiant constitué de 20% en poids d'hydroxyde de calcium et de 80% en poids d'eau.

Le résultat de l'essai sur une éprouvette en inox 304 est présenté à la figure 3.

35 Comme on peut le voir sur le diagramme, l'essai échoue par rupture du métal.

Exemple 4 (invention) - Utilisation de lécithine + base

minérale

Dans cet exemple, le lubrifiant classique est remplacé par un lubrifiant selon l'invention, constitué de 10% en poids de lécithine de soja, et de 10% en poids d'hydroxyde  
5 de calcium dans 80% en poids d'eau

Le résultat de l'essai sur une éprouvette en inox 304 est présenté à la figure 4.

Comme on peut le voir en comparant le diagramme de la figure 4 et celui de la figure 1, ce lubrifiant se montre  
10 supérieur au lubrifiant classique, puisque la force nécessaire pour l'emboutissage est sensiblement moindre que dans le cas de la figure 1.

Exemple 5 (invention) - Utilisation de lécithine + base organique

15 Dans cet exemple, le lubrifiant classique est remplacé par un lubrifiant selon l'invention, constitué de 10% en poids de lécithine de soja, de 10% en poids de stéarylamine (une stéarylamine mise dans le commerce par la société Hoechst, sous la dénomination commerciale Genamin SH 100 et  
20 de 80% en poids d'eau.

Le résultat de l'essai sur une éprouvette en inox 304 est présenté à la figure 5.

Comme on peut le voir en comparant le diagramme de la figure 4 et celui de la figure 1, ce lubrifiant se montre  
25 sensiblement égal au lubrifiant classique, puisque la force nécessaire pour l'emboutissage est égale à celle requise dans le cas de la figure 1.

Exemple 6 (invention) - neutralisation

Dans cet exemple, on souhaite montrer l'effet d'une  
30 neutralisation de la composition.

Le diagramme de la figure 6 montre le résultat d'un test effectué sur une composition selon l'exemple 4, neutralisée jusqu'à pH 8 avec de l'acide phosphorique.

Le diagramme de la figure 7 montre le résultat d'un  
35 test effectué sur une composition selon l'exemple 5, neutralisée jusqu'à pH 8 avec de l'acide phosphorique.

Comme le montrent ces diagrammes, l'efficacité de la

composition lubrifiante est pratiquement inchangée par la neutralisation.

Exemple 7 (comparaison)

Cet exemple a pour but de montrer l'effet d'une  
5 neutralisation du composé basique avant formation de la composition.

Dans cet exemple, du pyrophosphate de calcium  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  est mélangé à 10% en poids avec 10% en poids de lécithine et 80% en poids d'eau, pour obtenir une composition  
10 constituée des mêmes éléments que celle de l'exemple 6, mais avec le sel à la place de l'hydroxyde.

Comme on le voit à partir du diagramme de la Figure 8, le test est négatif dans la mesure où l'éprouvette se rompt.

15 Ceci alors que le pyrophosphate de calcium est un lubrifiant solide connu, entre autre dans l'emboutissage.

Ceci démontre donc qu'il est essentiel de faire d'abord interagir le composé basique et la lécithine, avant neutralisation, le sel ou l'ester correspondant n'assurant  
20 pas avec la lécithine - ou plus généralement les phospholipides - l'effet de synergie de l'invention.

Comme on le voit à partir des exemples, la lécithine seule (exemple 2), et l'hydroxyde de calcium seul (exemple 3) ne sont pas utiles comme lubrifiant d'emboutissage, à  
25 20% en poids dans l'eau, tandis que la combinaison selon l'invention (exemple 4) de lécithine et d'hydroxyde de calcium dans les mêmes proportions (20%) donne un lubrifiant supérieur au lubrifiant classique, puisqu'il demande une moindre force d'emboutissage, et sollicite donc  
30 moins le métal.

Comme on le comprendra, il n'y a pas de seuil bien défini pour la limite inférieure de la concentration en phospholipides et en composé basique. Toutefois, à une concentration de l'ordre de 5% en poids de chaque  
35 composant, le résultat du test d'emboutissage devient aléatoire, étant parfois un succès et parfois un échec.

Une fois atteinte la concentration minimale, l'effet

lubrifiant est sensiblement indépendant de la concentration des composants phospholipidiques et basiques, comme le montrent les diagrammes des figures 9 et 10, se rapportant à des essais dans lesquels la proportion du composé  
5 basique, soit l'hydroxyde de calcium et la stéarylamine, respectivement, a été porté à 20%.

Comme indiqué dans l'introduction, la limite est ici celle imposée par la fluidité et l'applicabilité de la composition.

10 Le composé basique à utiliser selon l'invention se trouvera généralement dans le commerce sous la forme d'une poudre sèche. La granulométrie de la poudre n'est en soi pas un paramètre de l'invention. Toutefois, les inventeurs ont observé que, lorsque la taille des particules augmente,  
15 il faut laisser s'écouler un plus long laps de temps entre la préparation de la composition et son utilisation, comme s'il fallait alors plus de temps à une réaction pour se produire, entre les phospholipides et la surface des particules de composé basique.

20 Les inventeurs ont testé divers composés basiques, et ont trouvé que les meilleurs résultats étaient obtenus avec des composés non complètement solubles dans la suspension de phospholipides dans l'eau, dont une partie au moins reste donc en suspension, ou encore qui forment un mélange  
25 hétérogène avec les phospholipides en suspension. On peut ainsi citer à titre d'exemple l'hydroxyde de baryum, l'hydroxyde de strontium et la propylène diamine de suif, en plus de l'hydroxyde de calcium et de la stéarylamine cités dans les exemples.

30 D'autres composés apparaîtront à l'évidence à l'homme du métier, à la lecture de la présente description.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits, qui n'ont été choisis qu'à titre d'exemple.

## REVENDECATIONS

1. Composition lubrifiante, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'une suspension dans l'eau d'un mélange de phospholipides et d'un composé basique minéral ou  
5 organique.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est constituée, sur base du poids total de la composition, de:

- 5 à 40% en poids de phospholipides
- 10 - 5 à 40% en poids du composé basique
- 90 à 20% en poids d'eau.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les phospholipides sont présents sous la forme de lécithine.

15 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la lécithine est de la lécithine de soja.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composé  
20 basique est au moins partiellement en suspension.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le composé basique est une amine ou un dérivé d'amine.

7. Composition selon l'une quelconque des  
25 revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le composé basique est un hydroxyde d'un métal du groupe IIA du tableau périodique des éléments.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle  
30 comprend de plus un acide, pour neutraliser l'alcalinité du composé basique après son interaction avec les phospholipides.

Presspate SEM 95/800  
Vitesse=2, PM=5000, Inox

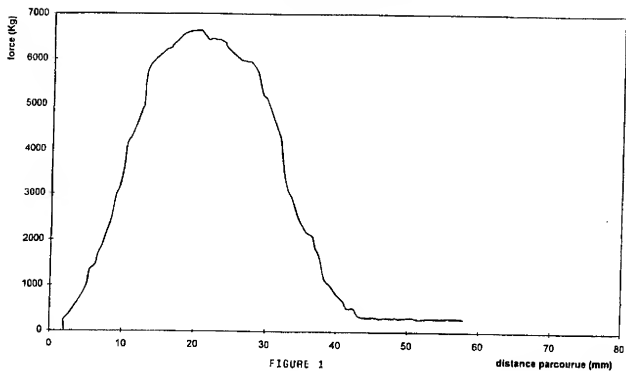


FIGURE 1

20% lécithine + 80% eau  
pm=5000, V=2, inox

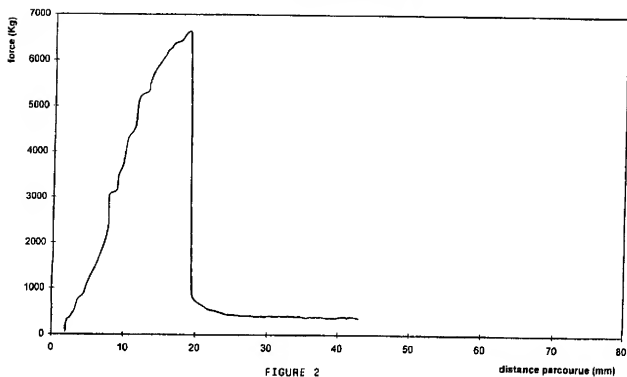


FIGURE 2

20%Ca(OH)<sub>2</sub> + 80 % eau  
Vitesse=2, PM=5000, inox

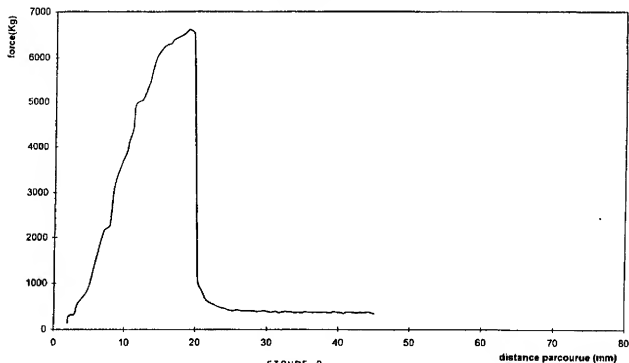


FIGURE 3

10%lécithine +10 % Ca(OH)<sub>2</sub> +80 %eau  
Vitesse=2, PM=5000, inox

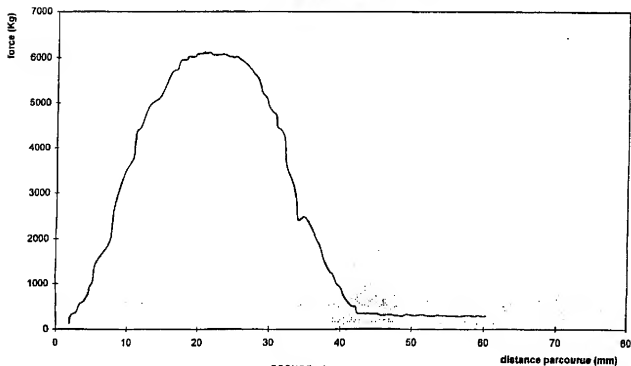


FIGURE 4

10% lécithine + 10% stéarylamine + 80% eau  
pm=5000, V=2, inox

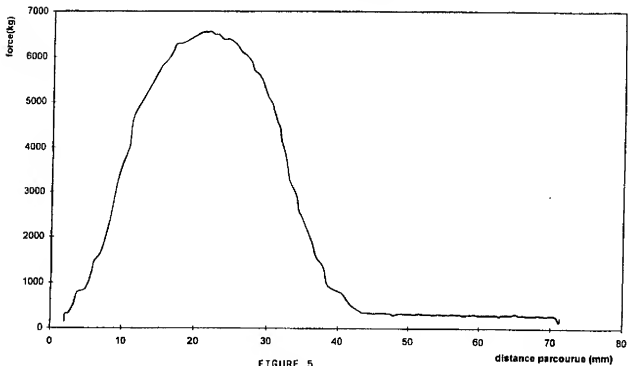


FIGURE 5

10% lécithine + 10% Ca(OH)<sub>2</sub>  
neutralisé à pH=8 avec l'acide phosphorique

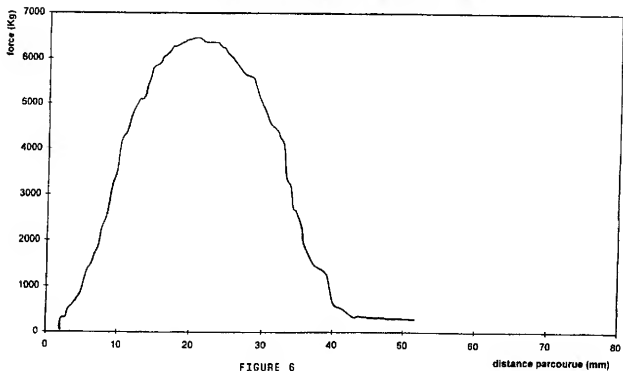
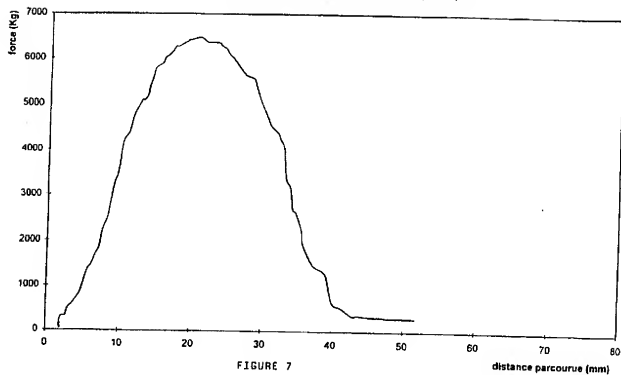


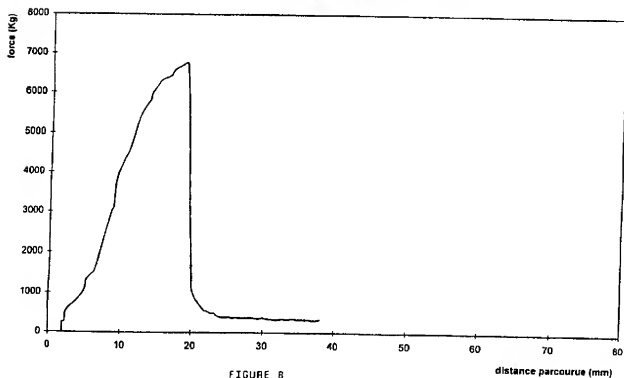
FIGURE 6



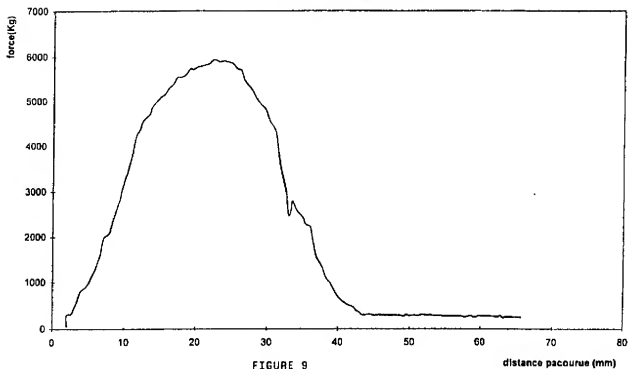
10% lécithine + 10% stéarylamine  
neutralisé à pH=8 avec l'acide phosphorique



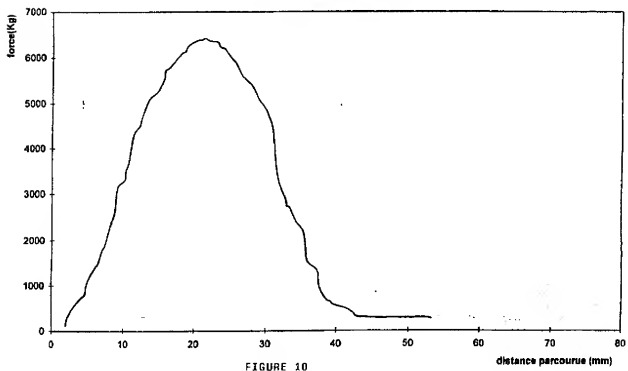
10% lécithine + 10%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  + 80% eau  
pm=5000, V=2, inox



10%lécithine + 20 % Ca(OH)<sub>2</sub> + 70 %eau  
Vitesse=2, PM=5000, inox



10% lécithine + 20% stéarylamine + 70 %eau  
Vitesse=2, PM=5000, inox



## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C10M173/02 //(C10M173/02, 125:10, 133:06, 137:04), C10N40:20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8810 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D23, AN 88-069601 XP002030856 &amp; SU 1 326 610 A (DNEPR METAL INST) , 30 July 1987 see abstract</p> <p>---</p>	1,7
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8235 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H07, AN 82-74051E XP002030857 &amp; SU 876 698 B (BEARING IND TECH) , 30 October 1981 see abstract</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	1,6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 1997

Date of mailing of the international search report

04.06.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2220 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-2016

Authorized officer

Hilgenga, K

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 269 946 A (H.F.WIESE) 30 August 1966 see column 14; example 24 see column 15, line 50; example 30 ---	1,3,4
A	WO 96 26997 A (BUCKMAN LABORATORIES INTERNATIONAL) 6 September 1996 see page 6, last paragraph - page 7, paragraph 1; claim 1 ---	3
A	WO 89 01777 A (MACNAUGHT PTY. LIMITED) 9 March 1989 see claim 1 ---	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9219 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C04, AN 92-151400 XP002030858 & CA 2 049 430 A (CENT SOYA CANADA LTD) , 22 February 1992 see abstract -----	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3269946 A	30-08-66	DE 1270723 B FR 1337544 A GB 1009197 A	27-12-63
WO 9626997 A	06-09-96	AU 4918396 A	18-09-96
WO 8901777 A	09-03-89	AU 2320888 A CA 1325595 A CN 1033239 A, B DE 3884622 D DE 3884622 T EP 0387252 A JP 3501250 T US 5403592 A	31-03-89 28-12-93 07-06-89 04-11-93 28-04-94 19-09-90 22-03-91 04-04-95

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C10M173/02 //(C10M173/02,125:10,133:06,137:04),C10N40:20

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C10M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

# C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8810 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D23, AN 88-069601 XP002030856 &amp; SU 1 326 610 A (DNEPR METAL INST) , 30 Juillet 1987 voir abrégé</p>	1,7
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8235 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H07, AN 82-74051E XP002030857 &amp; SU 876 698 B (BEARING IND TECH) , 30 Octobre 1981 voir abrégé</p>	1,6

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou connue impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 Mai 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

0 4. 06. 97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel.: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hilgenga, K

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 269 946 A (H.F.WIESE) 30 Août 1966 voir colonne 14; exemple 24 voir colonne 15, ligne 50; exemple 30 ---	1,3,4
A	WO 96 26997 A (BUCKMAN LABORATORIES INTERNATIONAL) 6 Septembre 1996 voir page 6, dernier alinéa - page 7, alinéa 1; revendication 1 ---	3
A	WO 89 01777 A (MACNAUGHT PTY. LIMITED) 9 Mars 1989 voir revendication 1 ---	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9219 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C04, AN 92-151400 XP002030858 & CA 2 049 430 A (CENT SOYA CANADA LTD) , 22 Février 1992 voir abrégé -----	

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3269946 A	30-08-66	DE 1270723 B FR 1337544 A GB 1009197 A	27-12-63
WO 9626997 A	06-09-96	AU 4918396 A	18-09-96
WO 8901777 A	09-03-89	AU 2320888 A CA 1325595 A CN 1033239 A,B DE 3884622 D DE 3884622 T EP 0387252 A JP 3501250 T US 5403592 A	31-03-89 28-12-93 07-06-89 04-11-93 28-04-94 19-09-90 22-03-91 04-04-95